



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.05.2012 Bulletin 2012/18

(21) Numéro de dépôt: **11184185.4**

(22) Date de dépôt: **06.10.2011**

(51) Int Cl.:
C08L 31/04 ^(2006.01) **C08L 23/08** ^(2006.01)
C08L 33/08 ^(2006.01) **C08L 101/02** ^(2006.01)
H01B 3/44 ^(2006.01) **H01B 13/14** ^(2006.01)
C08L 51/04 ^(2006.01)

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME

(30) Priorité: **26.10.2010 FR 1058789**

(71) Demandeur: **Nexans**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Dalbe, Bernard**
69005 Lyon (FR)
• **Cucumel, Olivier**
38150 Assieu (FR)

(74) Mandataire: **Peguet, Wilfried et al**
Feray Lenne Conseil
Le Centralis
63, avenue du Général Leclerc
92340 Bourg-la-Reine (FR)

(54) **Composition élastomère réticulable**

(57) La présente invention concerne une composition élastomère réticulable comprenant un mélange de polymère comprenant au moins un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant au moins 40% en

poids de groupement acétate de vinyle, et au moins un élastomère d'acrylate, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif du type polymère d'une masse moléculaire inférieure à 15000g/mol, comportant sur sa chaîne principale des groupements insaturés.

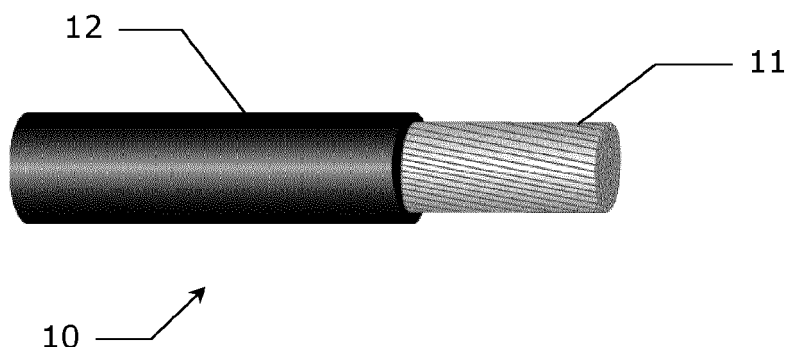


FIG.1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à une composition élastomère réticulable à base de copolymère(s) d'éthylène et d'acétate de vinyle, ainsi qu'à une couche réticulée pour câble.

[0002] Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, au domaine des câbles électriques de type câble d'énergie.

[0003] Le document US 2002/0033272 décrit un matériau réticulé utilisé pour isoler des conducteurs électriques. Ce matériau est obtenu à partir d'une composition réticulable comprenant un mélange de polymère à base d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, et optionnellement d'au plus 20% en poids d'une polyoléfine et/ou d'au plus 30% en poids d'un élastomère d'éthylène et d'acrylate, dans ledit mélange de polymère.

[0004] Toutefois, ce matériau ne présente pas des propriétés de résistance à la traction ainsi que des propriétés de tenue aux huiles, notamment au diesel, suffisantes.

[0005] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant notamment une composition réticulable, qui, une fois réticulée, présente des propriétés de résistance à la traction et de tenue aux huiles améliorées de façon significatives, tout en garantissant de bonnes propriétés de résistance au froid.

[0006] La présente invention a pour objet une composition élastomère réticulable comprenant un mélange de polymère comprenant :

- au moins un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant au moins 40% en poids de groupement acétate de vinyle, et
- au moins un élastomère d'acrylate,

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif du type polymère d'une masse moléculaire inférieure à 15000g/mol, comportant sur sa chaîne principale des groupements insaturés.

[0007] Le Demandeur a découvert de façon surprenante que l'ajout dudit additif selon l'invention, dans la composition élastomère réticulable, permet avantageusement d'améliorer les propriétés de résistance à la traction et de tenue aux huiles, tout en gardant de bonnes propriétés de résistance au froid, d'une couche réticulée à partir de cette composition pour l'application câble.

[0008] La masse moléculaire dudit additif est de préférence inférieure à 10000g/mol, de préférence inférieure à 5000g/mol, et de façon particulièrement préférée inférieure à 3000g/mol.

[0009] La masse moléculaire est classiquement déterminée par Chromatographie par Perméation de Gel (CPG).

[0010] Ledit additif du type polymère, de par sa faible masse moléculaire, est classiquement considéré comme une huile dont la chaîne principale est une chaîne hydrocarbonée. Il peut donc être facilement incorporé au mélange de polymère de l'invention, et ainsi former une composition aux propriétés homogènes.

[0011] Les groupements insaturés préférés dudit additif sont des doubles liaisons.

[0012] A titre d'exemple, l'additif est un polybutadiène, et peut être notamment choisi parmi le cis-1,4-polybutadiène, et le trans-1,4-polybutadiène, ou un de leur mélange.

[0013] La chaîne principale de l'additif peut comprendre en outre des groupements anhydride maléique, afin d'améliorer la compatibilité et donc les propriétés finales entre l'additif et le mélange de polymère, notamment le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

[0014] La composition élastomère réticulable peut comprendre au plus 15 parties en poids dudit additif pour 100 parties en poids du mélange de polymère, et de préférence au plus 10 parties en poids dudit additif pour 100 parties en poids du mélange de polymère.

[0015] Au-delà de cette limite, la composition tend à perdre ses propriétés d'allongement à la rupture à température ambiante et à basse température (inférieure à -25°C).

[0016] Le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprend de préférence au moins 60% en poids de groupement acétate de vinyle, et de façon particulièrement préférée de 70% à 80% en poids de groupement acétate de vinyle.

[0017] Dans un mode de réalisation particulier, le mélange de polymère comprend au moins 30% en poids de groupement acétate de vinyle, et de préférence au moins 45% en poids de groupement acétate de vinyle.

[0018] Dans un autre mode de réalisation particulier, la composition élastomère réticulable comprend au moins 10% en poids de groupement acétate de vinyle, et de préférence au moins 15% en poids de groupement acétate de vinyle.

[0019] A titre d'exemple de mélange de polymère selon l'invention, le mélange de polymère peut comprendre de 50 à 80% en poids de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

[0020] Le mélange de polymère peut en outre comprendre de 20 à 50 % en poids d'élastomère d'acrylate.

[0021] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le mélange de polymère comprend uniquement un ou plusieurs copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, et un ou plusieurs élastomères d'acrylate.

[0022] L'élastomère d'acrylate de l'invention peut être choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle (EBA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), les terpolymères d'éthylène, d'acrylate de méthyle

et d'un monomère comportant une fonction acide carboxylique, et les copolymères d'éthylène et de 2-hexyléthyl acrylate (2HEA), ou un de leurs mélanges

[0023] On préférera utiliser les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), et plus particulièrement dans la famille des EMA, on préférera utiliser les terpolymères d'éthylène, d'acrylate de méthyle et d'un monomère comportant une fonction acide carboxylique.

[0024] Dans un mode de réalisation particulier, la composition élastomère réticulable de l'invention ne comprend pas de composé halogéné. Ces composés halogénés peuvent être de toutes natures, tels que par exemple des polymères fluorés ou des polymères chlorés comme le polychlorure de vinyle (PVC), des plastifiants halogénés, des charges minérales halogénées, ...etc.

[0025] Afin de diminuer la chaleur de combustion de la composition de l'invention, ou en d'autres termes de réduire le taux de combustibilité, la composition peut comprendre en outre au moins une charge minérale. La composition élastomère réticulable peut comprendre au moins 75 parties en poids de charge minérale par rapport à 100 parties en poids du mélange de polymère dans la composition, de préférence au moins 90 parties en poids de charge minérale par rapport à 100 parties en poids du mélange de polymère dans la composition, et encore plus préférentiellement au moins 150 parties en poids de charge minérale par rapport à 100 parties en poids du mélange de polymère dans la composition.

[0026] La charge minérale de l'invention peut être choisie parmi une charge ignifugeante et une charge inerte (ou charge non combustible), ou un de leur mélange.

[0027] A titre d'exemple, la charge ignifugeante, qui est une charge minérale apte à libérer de l'eau lors de sa décomposition par élévation de température, peut être le trihydroxyde d'aluminium (ATH) et/ou le dihydroxyde de magnésium (MDH). La charge inerte peut être de la craie, du talc, de l'argile, et/ou du noir de carbone.

[0028] Un autre objet de l'invention concerne un câble comprenant une couche réticulée obtenue à partir de la composition élastomère réticulable selon l'invention.

[0029] La réticulation de la composition élastomère réticulable de l'invention peut s'effectuer par les techniques classiques de réticulation bien connues de l'homme du métier telles que par exemple la réticulation peroxyde; la réticulation silane en présence d'un agent de réticulation ; la réticulation par faisceaux d'électron, rayons gamma, rayons X, ou microondes ; la réticulation par voie photochimique telle que l'irradiation sous rayonnement bêta, ou l'irradiation sous rayonnement ultraviolet en présence d'un photo-amorceur.

[0030] La réticulation peroxyde sous l'action de la chaleur est préférée dans le cadre de l'invention. Dans ce cas particulier, la composition élastomère réticulable comprend en outre un agent de réticulation tel qu'un peroxyde organique. La concentration en peroxyde organique dans la composition élastomère réticulable de l'invention peut être classiquement comprise entre 1 et 8 parties en poids pour 100 parties en poids de mélange de polymère dans la composition.

[0031] Dans la présente invention, on entend plus particulièrement par « câble » un câble électrique, destiné notamment au transport d'énergie.

[0032] Le câble selon l'invention comprend un ou plusieurs conducteur(s) électrique(s) entouré(s) par au moins une couche réticulée conforme à l'invention.

[0033] La couche réticulée peut être une couche électriquement isolante en contact physique avec le ou les conducteur(s) électrique(s).

[0034] Elle peut être également une gaine de protection entourant un ou plusieurs conducteur(s) électrique(s) isolé(s).

[0035] Bien entendu, la couche réticulée de l'invention est typiquement extrudée, cette technique étant bien connue de l'homme du métier.

[0036] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre en référence aux figures annotées, lesdits exemples et figures étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

La figure 1 représente une vue schématique en perspective d'un câble selon un premier mode de réalisation conforme à l'invention.

La figure 2 représente une vue schématique en perspective d'un câble selon un deuxième mode de réalisation conforme à l'invention.

[0037] Pour des raisons de clarté, les mêmes éléments ont été désignés par des références identiques. De même, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés de manière schématique, et ceci sans respect de l'échelle.

La figure 1 représente une vue schématique en perspective d'un câble 10 comprenant une âme centrale 11 de type conducteur électrique multibrins entourée par une couche 12 extrudée et réticulée, obtenue à partir de la composition élastomère réticulable selon l'invention. Le câble 10 peut également comporter un ruban (non représenté sur la

figure 1) entre l'âme centrale 11 et la couche extrudée 12. Ce ruban peut être classiquement un ruban de polyester. La figure 2 représente une vue schématique en perspective d'un câble 20 comprenant un ensemble 21 de conducteurs électriques isolés, dont la couche isolante peut être ou non obtenue à partir de la composition élastomère réticulable selon l'invention. L'ensemble 21 desdits conducteurs électriques isolés est entouré par une gaine de protection 22 extrudée et réticulée, obtenue à partir de la composition élastomère réticulable selon l'invention. Entre l'ensemble 21 desdits conducteurs électriques isolés et la gaine de protection 22, le câble 20 peut également comprendre un ruban 23 enroulé tout autour dudit ensemble, afin d'éviter que le matériau formant la gaine de protection ne pénètre à l'intérieur de l'ensemble 21 formé par lesdits conducteurs électriques isolés, notamment lors de l'étape d'extrusion de ladite gaine de protection 22. Ce ruban 23 peut être classiquement un ruban de polyester.

Exemples

[0038] On prépare les quatre compositions suivantes :

Tableau 1

| Composition élastomère réticulable | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-----|-----|-----|-----|
| EVA | 60 | 60 | 60 | 60 |
| EMA1 | 40 | 0 | 40 | 0 |
| EMA2 | 0 | 40 | 0 | 40 |
| Charges minérales | 160 | 160 | 160 | 160 |
| Plastifiants | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Huile polybutadiène (additif) | 0 | 0 | 5 | 5 |
| Agents de mise en oeuvre et antioxydants | 5.8 | 5.8 | 5.8 | 5.8 |
| Agent de réticulation | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Coagent | 1 | 1 | 1 | 1 |

[0039] La teneur des constituants dans la composition élastomère réticulable est exprimée en parties en poids pour 100 parties en poids de mélange de polymère dans la composition. Notamment, le mélange de polymère selon l'invention, dans le tableau 1, concerne soit un mélange d'EVA et d'EMA1, soit un mélange d'EVA et d'EMA2.

[0040] L'origine des constituants du tableau 1 est la suivante :

- EVA est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant 70% % en poids de groupement acétate de vinyle, commercialisé par la société Lanxess sous la référence Levapren 700HV ;
- EMA1 est un copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle, commercialisé par la société Dupont Performance Elastomers sous la référence Vamac DP ;
- EMA2 est un terpolymer d'éthylène, d'acrylate de méthyle et d'un monomère contenant un acide carboxylique, commercialisé par la société Dupont Performance Elastomers sous la référence Vamac ultra IP ; et
- Huile polybutadiène est le cis-1,4-polybutadiène greffé anhydride maléique, de masse moléculaire comprise entre 2200 et 2600 g/mol (déterminée par CPG), et commercialisé par la société Evonik sous la référence Polyvest OC800.

[0041] Dans le tableau 1, les charges minérales du type charge ignifugeante, les plastifiants, l'agent de mise en oeuvre, les antioxydants, l'agent de réticulation du type peroxyde organique, et le coagent qui est un activateur de réticulation, sont des composés bien connus de l'homme du métier.

Mise en oeuvre des compositions 1 à 4

[0042] Les constituants de chacune des compositions 1 à 4 ont été mis en oeuvre comme suit :

- les différents constituants du tableau 1, exceptés l'agent de réticulation et le coagent, sont mélangés à l'aide d'un mélangeur interne à une température d'environ 110°C,
- l'agent de réticulation et le coagent sont ensuite ajoutés sur mélangeur bi-cylindres à environ 70°C au mélange de l'étape i,
- le mélange de l'étape ii est mise en oeuvre par extrusion autour d'un conducteur électrique pour former une

EP 2 447 323 A1

couche polymérique et ainsi obtenir un câble.

iv. la couche obtenue à l'étape iii est alors réticulée sous l'action de la chaleur en introduisant le câble dans un tube vapeur à environ 190°C.

Résultats

[0043] Les propriétés suivantes ont été mesurées :

- Propriétés mécaniques : Résistance à la traction et allongement à la rupture à température ambiante selon la norme EN 60811-1-1 :
La résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont déterminées à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sur des éprouvettes haltères de type H2. Les éprouvettes sont testées à l'aide d'une machine de traction à la vitesse de 250mm/min. Les éprouvettes haltères de type H2 citées dans la présente invention sont préparées selon la norme EN 60811-1-1 en prélevant un échantillon de la couche polymérique réticulée du câble (obtenu à l'étape iv décrite ci-avant) d'une longueur suffisante. Chaque échantillon doit permettre le prélèvement d'au moins 5 éprouvettes pour chaque essai de traction (essai de traction initial et essai de traction après vieillissement). Les éprouvettes en forme d'altère de type H2 sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce.
- Propriétés mécaniques : Résistance à la traction et allongement à la rupture à froid selon la norme EN 60811-1-4 :
Des éprouvettes haltères de type H2 sont conditionnées pendant 16 heures à $-25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Puis, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont déterminés à -25°C sur ces éprouvettes H2. Les éprouvettes sont testées à l'aide d'une machine de traction à la vitesse de 25 mm/min.
- Tenue au diesel selon la norme NFF 63296, partie 11.2.4.1 :
Ce test permet de vérifier la variation de volume après action de l'huile minérale ou du combustible liquide sur des éprouvettes haltères de type H2.
- Tenue à la soude 1N selon les normes NF EN 50264-1 et EN 60811-2-1:
Des éprouvettes haltères de type H2 sont immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium 1N, pendant 168 heures à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Puis, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont déterminés à $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sur ces éprouvettes de type H2. Les éprouvettes sont testées à l'aide d'une machine de traction à la vitesse de 250 mm/min.

[0044] Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

| Compositions réticulées obtenue à partir des compositions élastomères réticulables suivantes : | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Résistance à la traction (MPa) à 23°C | 6.2 | 8 | 7.6 | 9.2 |
| Allongement à la rupture (%) à 23°C | 573 | 339 | 198 | 193 |
| Allongement à la rupture (%) à -25°C | 203 | 99 | 114 | 97 |
| Variation de volume (%) après immersion dans du diesel pendant 168h à 70°C | +28 | +30 | +22 | +25 |
| Résistance à la traction (MPa) après immersion dans de la soude 1N pendant 7 jours à 23°C | NR* | 7,0 | NR* | 8,9 |
| Variation de volume (%) après immersion dans de la soude 1N pendant 7 jours à 23°C | NR* | -11 | NR* | -3 |
| Allongement à la rupture (%) après immersion dans de la soude 1N pendant 7 jours à 23°C | NR* | 315 | NR* | 165 |
| *NR : Test non réalisé | | | | |

[0045] En comparant les résultats des compositions réticulées 1 et 3 d'une part, et 2 et 4 d'autre part, on observe clairement que les compositions réticulées selon l'invention (compositions réticulées 3 et 4) présentent :

- une résistance à la traction augmentée de façon significative à 23°C ;

- une tenue au diesel améliorée significativement (i.e. la variation de volume (%) après immersion dans du diesel est limitée significativement) ;
- une résistance à la soude améliorée au regard d'une résistance à la traction très satisfaisante et d'une très faible variation de volume après immersion ; et
- un allongement à la rupture satisfaisant puisqu'il reste au-dessus d'une valeur limite de 180% à 23°C et de 60% à -25°C.

Revendications

1. Composition élastomère réticulable comprenant un mélange de polymère comprenant :

- au moins un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant au moins 40% en poids de groupement acétate de vinyle, et
- au moins un élastomère d'acrylate,

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un additif du type polymère d'une masse moléculaire inférieure à 15000g/mol, comportant sur sa chaîne principale des groupements insaturés.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les groupements insaturés sont des doubles liaisons.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la chaîne principale de l'additif comprend en outre des groupements anhydride maléique.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'additif est un polybutadiène.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'additif est choisi parmi le cis-1,4-polybutadiène, et le trans-1,4-polybutadiène, ou un de leur mélange.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition comprend au plus 15 parties en poids dudit additif pour 100 parties en poids du mélange de polymère.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprend au moins 60% en poids de groupement acétate de vinyle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le mélange de polymère comprend de 50 à 80 % en poids de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le mélange de polymère comprend de 20 à 50 % en poids d'élastomère d'acrylate.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le mélange de polymère comprend uniquement un ou plusieurs copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, et un ou plusieurs élastomères d'acrylate.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'élastomère d'acrylate est choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle (EBA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), les terpolymères d'éthylène, d'acrylate de méthyle et d'un monomère comportant une fonction acide carboxylique, et les copolymères d'éthylène et de 2-hexyléthyl acrylate (2HEA), ou un de leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** ne comprend pas de composé halogéné.

13. Câble comprenant une couche réticulée obtenue à partir de la composition élastomère réticulable telle que définie aux revendications 1 à 12.

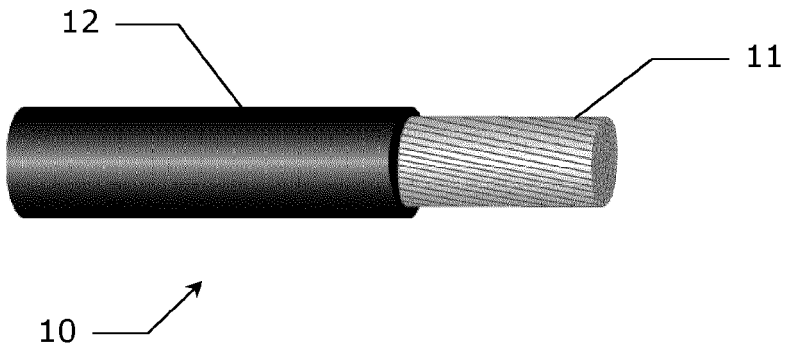


FIG.1

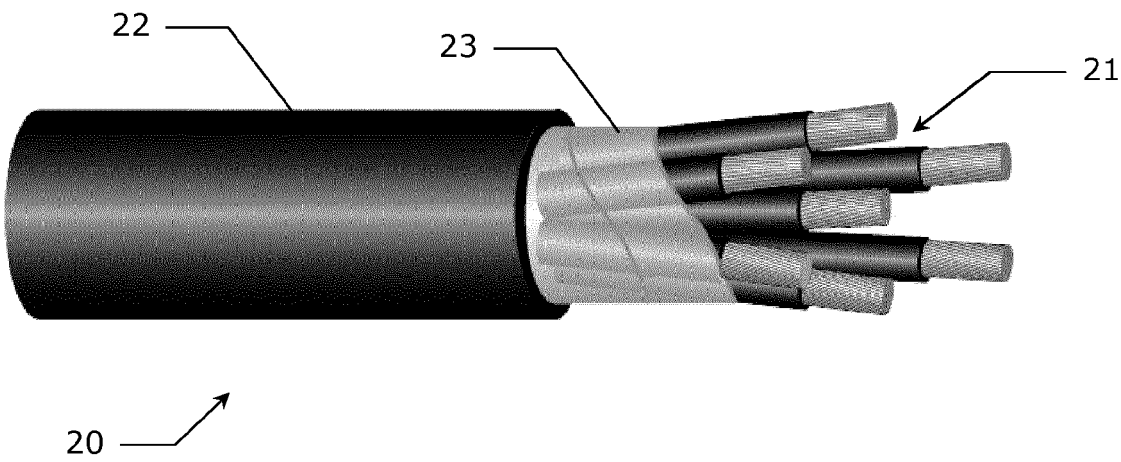


FIG.2



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 18 4185

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|--|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC) |
| A,D | US 2002/033272 A1 (HASHIMOTO DAI [JP] ET AL) 21 mars 2002 (2002-03-21) * le document en entier * | 1-13 | INV. C08L31/04 C08L23/08 C08L33/08 C08L101/02 H01B3/44 H01B13/14 ADD. C08L51/04 |
| A | EP 1 566 405 A1 (RIKEN TECHNOS CORP [JP]) 24 août 2005 (2005-08-24) * alinéas [0002], [0096], [0115], [0116], [0126], [0165]; revendications 1,11-13; tableaux 1,8,9 * | 1-13 | |
| A | DATABASE WPI Week 200656 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-544969 XP002627575, & JP 2006 206685 A (FUJIKURA LTD) 10 août 2006 (2006-08-10) * abrégé * | 1-13 | |
| A | EP 0 581 264 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 2 février 1994 (1994-02-02) * le document en entier * | 1-13 | |
| A | EP 0 212 575 A2 (DU PONT [US]) 4 mars 1987 (1987-03-04) * le document en entier * | 1-13 | |
| A | WO 2010/076231 A1 (BOREALIS AG [AT]; PHAM TUNG [AT]; MACHL DORIS [AT]; SIMON SYBILLE [AT]) 8 juillet 2010 (2010-07-08) * le document en entier * | 1-13 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C08L H01B |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche Munich | | Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2012 | Examineur Höfler, Thomas |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 11 18 4185

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-01-2012

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2002033272 | A1 | 21-03-2002 | DE 10134626 A1 | 02-05-2002 |
| | | | JP 4629836 B2 | 09-02-2011 |
| | | | JP 2002042574 A | 08-02-2002 |
| | | | US 2002033272 A1 | 21-03-2002 |
| ----- | | | | |
| EP 1566405 | A1 | 24-08-2005 | CN 1657564 A | 24-08-2005 |
| | | | DE 602005001636 T2 | 10-04-2008 |
| | | | EP 1566405 A1 | 24-08-2005 |
| | | | JP 4473094 B2 | 02-06-2010 |
| | | | JP 2005264139 A | 29-09-2005 |
| | | | KR 20060041913 A | 12-05-2006 |
| | | | SG 114694 A1 | 28-09-2005 |
| | | | US 2005187355 A1 | 25-08-2005 |
| ----- | | | | |
| JP 2006206685 | A | 10-08-2006 | AUCUN | |
| ----- | | | | |
| EP 0581264 | A1 | 02-02-1994 | CA 2101116 A1 | 30-01-1994 |
| | | | EP 0581264 A1 | 02-02-1994 |
| | | | JP 6192528 A | 12-07-1994 |
| ----- | | | | |
| EP 0212575 | A2 | 04-03-1987 | CA 1294383 C | 14-01-1992 |
| | | | DE 3679254 D1 | 20-06-1991 |
| | | | EP 0212575 A2 | 04-03-1987 |
| | | | JP 1895854 C | 23-01-1995 |
| | | | JP 6011820 B | 16-02-1994 |
| | | | JP 62041244 A | 23-02-1987 |
| ----- | | | | |
| WO 2010076231 | A1 | 08-07-2010 | CN 102264827 A | 30-11-2011 |
| | | | EP 2370515 A1 | 05-10-2011 |
| | | | US 2011266027 A1 | 03-11-2011 |
| | | | WO 2010076231 A1 | 08-07-2010 |
| ----- | | | | |

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20020033272 A [0003]